

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338951
(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

C09K 3/14
B24B 37/00
H01L 21/304

(21)Application number : 2001-148975

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.2001

(72)Inventor : MAEJIMA KUNIAKI
MIYABE SHINSUKE

(54) HYDROTHERMALLY TREATED COLLOIDAL SILICA FOR POLISHING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain colloidal silica which exhibits excellent polishing performances when used as a polishing agent for, e.g. semiconductor elements and can be produced at a low cost.

SOLUTION: The colloidal silica is prepared by mixing monodisperse colloidal silica with active silicic acid in a weight ratio of 1:0.03 to 1:0.3 (in terms of the weight of SiO₂) and hydrothermally treating the mixture under conditions of a pH at 8-11. A method for producing the same is also provided. The colloidal silica is the one whose surface has been changed by depositing the active silicic acid on the monodisperse silica particles under high-temperature high-pressure conditions and is excellent in polishing characteristics in polishing the surface of an electronic material such as a semiconductor element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and JPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Colloidal silica for abrasive materials obtained by mixing mono dispersion colloidal silica and activated silica at a rate of 1:0.03 to 1:0.3 by the SiO duplex quantitative ratio, and carrying out hydrothermal processing on condition that pH 8-11.

[Claim 2] Colloidal silica for abrasive materials according to claim 1 which is the range whose silica particle diameter by the nitrogen adsorption BET adsorption method is 20-200nm.

[Claim 3] The manufacture approach of the colloidal silica for abrasive materials characterized by mixing mono dispersion colloidal silica and activated silica at a rate of 1:0.03 to 1:0.3 by the SiO duplex quantitative ratio, and carrying out hydrothermal processing on condition that pH 8-11.

[Claim 4] The manufacture approach of the colloidal silica for abrasive materials according to claim 3 characterized by carrying out hydrothermal processing on the conditions of 0.5 ~ 3 hours with the temperature of 120-180 degrees C in an autoclave.

[Claim 5] The abrasive material constituent for electronic ingredients containing the colloidal silica for abrasive materials obtained by mixing mono dispersion colloidal silica and activated silica to 1:0.03 to 1:0.3 by the SiO duplex quantitative ratio, and carrying out hydrothermal processing on condition that pH 8-11.

[Claim 6] The abrasive material constituent for electronic ingredients according to claim 5 an electronic ingredient is [constituent] in any of a silicon wafer, a compound semiconductor wafer, a semiconductor device wafer, a magnetic-disk substrate, or the Xtal substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the colloidal silica used at the time of polish processing of electronic ingredients, such as a silicon wafer, a compound semiconductor wafer, a semiconductor device wafer, a magnetic-disk substrate, and the Xtal substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] The colloidal silica manufactured considering commercial silicic acid alkali as a raw material from before has been used for various applications, such as a gelling agent, and thixotropy, a scattering inhibitor of the abrasive material of a silicon wafer, the adhesion binder of the fluorescent substance in Braun-tube manufacture, and the electrolytic solution in a cell. That by which the colloidal silica currently generally used is manufactured by the bottom ion-exchange method of ordinary pressure 100 degrees C or less, Although there are a thing manufactured by the amalgam-decomposition method of the hydrothermal processing (It is indicated as "hydrothermal processing" below) processed under high voltage with 120 degrees C ~ 180 degrees C hot hot water and a thing manufactured by the approach which included hydrothermal processing in the ion-exchange method Each of these was insufficient in respect of the polish property or the manufacturing cost as colloidal silica used at the time of polish processing of electronic ingredients, such as a silicon wafer, a compound semiconductor wafer, a semiconductor device wafer, a magnetic-disk substrate, and the Xtal substrate.

[0003] Corresponding to the demand of improvement in the speed of a polish rate, as for the colloidal silica used as an abrasive material of electronic ingredients, such as a silicon wafer, a compound semiconductor wafer, a semiconductor device wafer, a magnetic-disk substrate, and the Xtal substrate, grade with a large particle size of a silica has come to be liked gradually. However, for manufacturing what has large silica particle diameter, long duration is needed for a build up process, and a manufacturing cost becomes large. On the other hand, reduction-ization of polish costs also serves as the trend of the world, and even if particle diameter is not so large, the colloidal silica which can perform high-speed polish is called for. On the other hand, in order to enlarge particle size of the colloidal silica manufactured by the ion-exchange method under ordinary pressure 100 degrees C or less, long time amount is needed for the so-called build up process into which the deposition of the silica is further carried out on the surface of a particle, and a particle is grown up, lifting of a manufacturing cost is limited, and there is a problem of **. In JP.8-199515A, after considering as predetermined particle diameter by the build up method, how to carry out hydrothermal processing to the bottom of existence of an aluminum component is indicated. Although an aluminum component is made to generate an aluminosilicate site on a silica particle and stronger colloid is stabilized for the negative charge of a silica particle, it is not a desirable approach on the polish property of an electronic ingredient to increase components other than a silica on a colloidal particle front face.

[0004] Although amalgam decomposition of the gel silica is carried out by hydrothermal processing and the colloidal particle is made to generate by the amalgam-decomposition method, it originates in that process, and this particle has large particle size distribution, and the configuration of a particle also serves as an uniformity. Moreover, there are many amounts of the impurity resulting from the water glass of a raw material, when it uses for polish, there is generating metallurgy group contamination of a polish blemish, and it cannot be used other than the object for rough grinding. Since it is dramatically difficult, mixture of a gel big and rough particle not being avoided furthermore, but carrying out separation clearance of this in a submicron region cannot be used as an object for abrasive materials other than the object for rough grinding.

[0005] Moreover, it considers as the approach of enlarging a silica particle, and the manufacturing method which included hydrothermal processing in the ion-exchange method is indicated by a U.S. Pat. No. 2680721 official report and JP.49-4636.B. Although it is said by these approaches that particle diameter becomes large so that temperature is high, only at least 250 degrees C (400KPa) only of magnitude to about 25nm are obtained actually. In order to enlarge particle diameter more, equipment becomes expensive, as a mass production article, cost becomes high and considering as an elevated temperature further becomes unsuitable. After enlarging a particle as other approaches by the build up method which adds activated silica to a seed sol, how to carry out hydrothermal processing could consider, but even if the basis obtained by the above-mentioned conventional approach compared the colloidal silica obtained by carrying out hydrothermal processing of the large particle made by the build up method, a big improvement effect was not seen with extent some improvement in the engine performance is accepted to be in the polish property.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is offering the colloidal silica which has the polish engine performance which could manufacture by low cost and was excellent as an abrasive material of electronic ingredients, such as a silicon wafer, a compound semiconductor wafer, a semiconductor device wafer, a magnetic-disk substrate, and the Xtal substrate.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention was completed as a result of the artificers concerning this application inquiring wholeheartedly, in order to attain such an object. That is, this invention is colloidal silica for abrasive materials obtained by mixing mono dispersion colloidal silica and activated silica at a rate of 1:0.03 to 1:0.3 by the SiO₂ duplex quantitative ratio, and carrying out hydrothermal processing on condition that pH 8~11. Moreover, this invention is the manufacture approach of the colloidal silica for abrasive materials characterized by mixing mono dispersion colloidal silica and activated silica at a rate of 1:0.03 to 1:0.3 by the SiO₂ duplex quantitative ratio, and carrying out hydrothermal processing on condition that pH 8~11. Moreover, this invention is an abrasive material constituent for electronic ingredients containing the colloidal silica for abrasive materials obtained by mixing mono dispersion colloidal silica and activated silica at a rate of 1:0.03 to 1:0.3 by the SiO₂ duplex quantitative ratio.

[Embodiment of the Invention] The colloidal silica for abrasive materials of this invention mixes mono dispersion colloidal silica and activated silica at a specific rate, and is obtained by carrying out hydrothermal processing of this under alkali conditions. As for the particle diameter of the colloidal silica for abrasive materials of this invention, it is more desirable that the range of 20-200nm is good, and it is the range of further 20-50nm in the measured value by the nitrogen adsorption BET adsorption method. The polish rate of a polish object is too small in it being less than 20nm, and it is not desirable in order that a possibility that polish marks may occur may come out to the front face of a polish object, if it exceeds 200nm. Furthermore, considering costs, such as temperature of hydrothermal processing, and time amount, the range of 20-50nm is the most suitable. Thus, although the reason whose polish property of colloidal silica improves by carrying out hydrothermal processing is not clear, the surface state of colloidal silica is considered to have changed with the hydrothermal processings under alkali.

[0009] Below, it is attached to the manufacture approach of the colloidal silica for abrasive materials of this invention, and states in detail. In order to obtain mono dispersion colloidal silica, generally a silicic acid alkali water solution is used as the raw material. As a silicic acid alkali water solution to be used, the specific silicate water solution usually called water glass (water glass - of one No. 4 etc.) is used suitably. This thing is comparatively cheap and can be got easily. Moreover, when the product of the semi-conductor application which dislikes Na ion is taken into consideration, a potassium silicate water solution is suitable as an object of high-grade-izing. [0010] As mono dispersion colloidal silica used for this invention, the colloidal silica by the ion-exchange method can be used, for example. In the production process of the colloidal silica by the ion-exchange method, a silicic acid alkali water solution is first diluted with water to 3 - 10 % of the weight of silica concentration, subsequently to H mold strongly acidic cation exchange resin make it contact, and carry out dealcalization, OH mold strongly basic anion exchange resin is made to contact if needed, a deaerion is carried out, and activated silica is created. There are already various proposals about the class and terms and conditions of ion exchange resin, and any of these well-known approaches can be applied. Subsequently, alkali chemicals are added so that pH may become eight or more according to a conventional method, and it heats at 80-240 degrees C, and a seed sol is made from activated silica. The seed sol which consists of a 6-25nm colloidal particle according to whenever [stoving temperature] is made. Commercial colloidal silica can also be made into a seed sol instead of this seed sol.

[0011] Subsequently, the approach of a build up is caused and a colloidal particle is grown up according to a conventional method. That is, maintaining pH or more to eight and maintaining [add alkali chemicals] temperature at 60-240 degrees C, activated silica is added to the above-mentioned seed sol, and a silica particle is grown up. Or the approach of the build up which adds activated silica in the diluted silicic acid alkali water solution may be used. As alkali chemicals used here, organic bases, such as alkali-metal hydroxides, such as NaOH and KOH, and an amine, the 4th class ammonium hydroxide, can be used. Moreover, those silicic acid alkali water solutions can also be used. A silica particle is grown up so that the particle diameter of a silica may be set to 10-50nm using these approaches. Although the distributed condition of a silica particle is mono dispersion, secondary condensation may exist and it can be properly used according to an application. The configuration of a particle may be a real ball-like, or may be a non-globular form-like, and can be properly used according to an application. [0012] Subsequently, it condenses so that the concentration of a silica may become 20 - 50 % of the weight by ultrafiltration membrane. However, since this process has the inquiry effectiveness of excessive ion, if needed, even after reaching target concentration, pure water can be added, inquiry clearance can be performed further, and the activity which raises the elimination factor of an unnecessary component can also be done. Thus, the mono dispersion colloidal silica used for the manufacture approach of this invention as a raw material can be obtained. The process so far can be skipped and commercial colloidal silica can also be used for future processes as mono dispersion colloidal silica. In that case, as for a commercial item, it is economical to use the high-concentration thing of 20 - 50% of silica concentration. Moreover, it is also good to carry out component accommodation by the ion exchange, dialysis, precision filtration, etc. before an activity.

[0013] Thus, although hydrothermal processing will be carried out under existence of activated silica and alkali chemicals using the obtained mono dispersion colloidal silica, the mixed rate of the colloidal silica at this time and activated silica has the good range of 1:0.03 to 1:0.3 at each weight ratio of SiO₂, and its range of 1:0.1 to 1:0.2 is still more desirable. To colloidal silica, if there is less activated silica than 0.03, the addition effectiveness will not become clear but will become additive-free hydrothermal processing and an EQG. Moreover, if there is more activated silica than 0.3, the new origination of nucleus will happen, to colloidal silica, a particle occurs, the self-possessed amount of the silica to the existing particle will decrease as equivalent to the amount, and the effectiveness of hydrothermal processing will fade. Moreover, when many particles occur in this case, it is not desirable that mean particle diameter becomes small, either. Furthermore, since the concentration of SiO₂ is usually 5 or less % of the weight, the amount of SiO₂ which can be taught to a hydrothermal processing container decreases, and activated silica is not economically desirable, if the loadings of activated silica increase. The activated silica to be used is easy to be the same as the activated silica obtained by carrying out the ion exchange of the above-mentioned silicic acid alkali water solution.

[0014] Moreover, similarly to what was used for the build up of colloidal silica as alkali chemicals to be used, it is not related and organic bases, such as alkali-metal hydroxides, such as NaOH and KOH, and an amine, the 4th class ammonium hydroxide, can be used. Moreover, those silicic acid alkali water solutions can also be used. The addition of alkali chemicals is used in an amount from which pH of the whole mixture which carries out hydrothermal processing is set to 8-11. It is because change of the front face of the colloidal silica obtained as it is less than eight pH is not accepted, and the amount of exceed [pH11] of the alkali chemicals to add increases too much, and it is not economical.

[0015] Hydrothermal processing of the mixture of mono dispersion colloidal silica and activated silica is usually performed under stirring using an autoclave etc., 120-180 degrees C and the processing time have [processing temperature] 0.5 - 3 desirable hours, and 1.5 - 2.5 hours has [130 degrees C - 160 degrees C and the processing time] still more desirable processing temperature. At 180 degrees C, it is good at about 30 minutes, and the processing time of about 3 hours is needed at 120 degrees C. Since the temperature of 180 degrees C or more requires cost compared with a treatment effect, it is not economical. Subsequently, it condenses so that it may become 20 - 50 % of the weight about the concentration of a silica by ultrafiltration membrane if needed. However, since this process has the inquiry effectiveness of excessive ion, if needed, even after reaching target concentration, pure water can be added, inquiry clearance can be performed further, and the activity which raises an elimination factor can also be done. Moreover, it is also good to carry out component accommodation by the ion exchange, dialysis, precision filtration, etc. before and after concentration.

[0016] Although an object particle is several microns from 1nm, since the separation to which ultrafiltration membrane is applied is aimed also at the dissolved polymeric material, in the NANOMETA region, the filtration accuracy is expressed by the cut off molecular weight. In this invention, 15000 or less-cut off molecular weight ultrafiltration membrane is used. If the film of this range is used, a particle 1nm or more is separable. Furthermore, the ultrafiltration membrane of cuts off molecular weight 3000-15000 is used preferably. By less than 3000 film, filtration resistance is too large, and it becomes [the processing time] long and

membranous configuration has a spiral mold, a tubular mold, a hollow filament mold, etc., and which can be used, a hollow filament mold is compact and it is easy to use it.

[0017] The colloidal silica for abrasive materials of this invention with a particle diameter of 20-200nm is obtained with the measured value according to a nitrogen adsorption BET adsorption method as mentioned above. By carrying out the deposition of the activated silica to a mono dispersion colloidal silica particle under elevated-temperature high voltage, this changed the condition of the front face of a silica particle, and has the property which was excellent as an abrasive material.

[0018] This invention is an abrasive material constituent for electronic ingredients containing this colloidal silica again. That is, the constituent for polish of the electronic ingredient of this invention is aqueous dispersion liquid of the colloidal silica particle which contains this colloidal silica for abrasive materials at 1-10% of the weight of a rate preferably one to 15% of the weight. Further, according to a class, polish conditions, etc. of an ingredient for polish, other colloid, for example, alumina sol, a cerium oxide sol, a zirconium dioxide sol, etc., can also be added to the abrasive material constituent for electronic ingredients of this invention, and those particle fine particles can also be added to it. Moreover, a surfactant and a water soluble polymer can be added to the wettability improvement of a polished surface or a pad. Similarly, an oxidizer, a chelating agent, corrosion inhibitor, a germicide, etc., can be added if needed. Although the ingredients for polish which can use the abrasive material constituent for electronic ingredients of this invention are various electronic ingredients, the polish engine performance which was especially excellent in polish of a silicon wafer, a compound semiconductor wafer, a semiconductor device wafer, a magnetic disk substrate, or the Xtal substrate is demonstrated.

[0019]

[Example] Below, an example explains this invention further at a detail. "%" is weight criteria among an example.

[0020] Example 1: 1000g (SiO₂29.0%, Na₂O9.7%, H₂O61.3%) of JIS No. 3 silicate of soda was added to 5450g of deionized water, it mixed to homogeneity, and the dilution silicate of soda which contains SiO₂ 4.5% was created. Dealkalization of this dilution silicate of soda was let pass and carried out to the column of H mold strongly acidic cation exchange resin beforehand reproduced with the hydrochloric acid, and 7250g of activated silica of pH2.9 was obtained at 3.8% of silica concentration. Separately — colloidal silica (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make — particle diameter of silica by 2; 40% [of "silica gold 40L" SiO₂(s)], and BET adsorption method — 21nm — it is — pH9.9) 120g of marketing — 880g of deionized water — diluting — the bottom of stirring — 95 degrees C — heating — 10%NaOH — adding — pH — 10.0 — carrying out — further — after maintaining this temperature for 30 minutes, the 5900g of the aforementioned activated silica was added over 8 hours. During addition, NaOH was added every 30 minutes 10% so that 95 degrees C might be maintained for temperature and pH might also maintain 10. It kept at 95 degrees C after addition termination of activated silica for 1 hour. According to the BET adsorption method, the particle diameter of the silica in this event was 37nm, and colloid liquid wore the white taste and was translucent. The obtained colloidal silica performed the pressure filtration by pump circulation liquid sending using the hollow fiber type ultrafiltration membrane (Mike Rosa UF module SiP[by Asahi Chemical Co., Ltd.]- 1013) of a cut off molecular weight 6000 after cooling, and obtained mono dispersion colloidal silica about 680g of 40% of silica concentration. Subsequently, 1350g of remainders of the aforementioned activated silica was added to this colloidal silica, NaOH was added bottom 10% of stirring, pH was set to 10, and it put into the 2L autoclave, heated at 130 degrees C, this temperature was maintained for 2 hours, and it cooled radiationally by performing hydrothermal processing.

[0021] The colloidal silica which carried out hydrothermal processing performed the pressure filtration by pump circulation liquid sending using the hollow fiber type ultrafiltration membrane (Mike Rosa UF module SiP[by Asahi Chemical Co., Ltd.]- 1013) of a cut off molecular weight 6000, and obtained colloidal silica about 1000g of 30% of silica concentration. The particle diameter according [the obtained colloidal silica] to a nitrogen adsorption BET adsorption method was 42nm.

[0022] Example of comparison 1: — 1350g of deionized water was added to colloidal silica (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make — " — gold [a silica] — particle diameter of silica by 2; 40% [of 40G "SiO₂(s)], and BET adsorption method — 46nm — it is — pH — 9.9) 800g of marketing. NaOH was added bottom 10% of stirring, pH was set to 10, this was put into the 2L autoclave, it heated at 130 degrees C, this temperature was maintained for 2 hours, and it cooled radiationally by performing hydrothermal processing. The colloidal silica which carried out hydrothermal processing performed the pressure filtration by pump circulation liquid sending using the hollow fiber type ultrafiltration membrane (Mike Rosa UF module SiP[by Asahi Chemical Co., Ltd.]- 1013) of a cut off molecular weight 6000, and obtained colloidal silica about 1000g of 30% of silica concentration. The colloidal silica obtained by carrying out hydrothermal processing, without adding this activated silica was 46nm in particle diameter by the nitrogen adsorption BET adsorption method.

[0023] Colloidal silica (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make — particle diameter of silica by 2; 40% [of "silica gold 40L" SiO₂(s)] and BET adsorption method — 21nm — it is — pH — 9.9) 5kg (2.0kg as SiO₂) of marketing is used. example 2: — Add 5kg (190g as SiO₂) of activated silica created like the example 1 to this, KOH is dropped 10% under stirring, and pH is set to 10. This was taught to the 20L autoclave, and it heated at 160 degrees C under stirring, maintained at this temperature for 1 hour, and cooled radiationally by performing hydrothermal processing. Subsequently, the pressure filtration by pump circulation liquid sending was performed using the hollow fiber type ultrafiltration membrane (Mike Rosa UF module SiP[by Asahi Chemical Co., Ltd.]- 2053) of a cut off molecular weight 10000, and colloidal silica about 7kg of 30% of silica concentration was obtained. The obtained colloidal silica was 24nm in particle diameter by the nitrogen adsorption BET adsorption method.

[0024] Example of comparison 2: — commercial colloidal silica (the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make — "silica gold 40L" SiO₂ — 240%) According to the BET adsorption method, the particle diameter of a silica is 21nm. pH to 9.95kg (2.0kg as SiO₂) After adding and diluting 5kg of deionized water, it became hot at 95 degrees C under stirring, and KOH was added 10%, pH was set to 10.0, and after maintaining this temperature for 30 minutes, 5kg (190g as SiO₂) of activated silica created like the example 1 was further added over 1 hour. During addition, KOH was added every 10 minutes 10% so that 95 degrees C might be maintained and pH might also maintain 10. It kept at 95 degrees C after addition termination of activated silica for 1 hour. The pressure filtration by pump circulation liquid sending was performed using the hollow fiber type ultrafiltration membrane (Mike Rosa UF module SiP[by Asahi Chemical Co., Ltd.]- 2053) of the cut off molecular weight 10000 after cooling, and colloidal silica about 7kg of 30% of silica concentration was obtained. Therefore, although commercial colloidal silica and the mixture of activated silica are used here, hydrothermal processing is not performed but it only heat-treats at 95 degrees C under alkali conditions. The colloidal silica obtained by such approach was 22nm in particle diameter by the nitrogen adsorption BET adsorption method.

[0025] Example 4: The abrasive material constituent of the presentation shown in a table 1 was prepared using the colloidal silica and the thing which reached and processed the example 1 of a comparison, and the colloidal silica of marketing of two of this invention obtained in the examples 1 and 2.

[0026]

表 1

No.	コロイダルシリカ				水 (g)	炭酸カリ (g)	pH
	種類	BET径 (nm)	SiO ₂ 濃度(%)	量 (g)			
1	実施例1	4.2	30	300	1500	5.9	10.5
2	実施例2	2.4	30	300	1500	5.9	10.5
3	比較例1	4.6	30	300	1500	5.9	10.5
4	比較例2	2.2	30	300	1500	5.9	10.5

[0027] The polish trial of a silicon single crystal (a silicon rectangle mirror wafer, bearing: <100>±1 degree) was performed on the following polish conditions using these abrasive material constituents 1-4. These results are shown in a table 2.

<polish condition> grinder; one side grinder scouring pad; — SUBA400 made from RODEU rotating speed; — the number of 150rpm rotation; 100rpm processing pressure force; 230 g/cm² polish time amount; 10-minute polish liquid amount-of-supply; — a part for 20ml/ — <polish engine-performance> polish rate; — the silicon after the completion of processing was washed and dried, and the polish rate was found from the decrease of weight before and behind processing.
Polish marks; The existence of polish marks was judged by viewing in the dark room. [0028]

[A table 2]

表 2

組成物 No.	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)	研磨痕
1	0.475	無し
2	0.447	無し
3	0.420	無し
4	0.379	無し

[0028] As shown in a table 2, although the abrasive material constituent (No. 1 and 2) which used the colloidal silica obtained by the approach of this invention was the respectively almost same particle diameter as compared with the corresponding thing (No. 3 and 4) of the example of a comparison of the same particle size, improvement in 10% or more of polish rate was found.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338951

(P2002-338951A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002.11.27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-148975 (P2001-148975)

(22) 出願日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 前島 邦明

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内

(72) 発明者 宮部 俊介

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内

(74) 代理人 100057874

弁護士 曾我 道照 (外7名)

Fターム (参考) 3C058 A4D7 C805 CB10 DA02 DA17

(54) 【発明の名称】 研磨剤用熱処理コロイダルシリカ

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子等の研磨剤として優れた研磨性能を有し、かつ低コストで製造できるコロイダルシリカを提供すること。

【解決手段】 本発明は、単分散コロイダルシリカと活性珪酸をSiO₂重量比で1:0.03~1:0.3の割合で混合し、pH8~11の条件で熱処理することとを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカ及びその製造方法である。このコロイダルシリカは、単分散のシリカ粒子に活性珪酸を高温高压下で沈着させることにより表面状態が変化したもので、半導体素子等の電子材料の表面研磨加工時の研磨特性が優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単分散コロイダルシリカと活性珪酸を SiO_2 重量比で1:0.03~1:0.3の割合で混合し、pH8~11の条件で水熱処理して得られる研磨剤用コロイダルシリカ。

【請求項2】 窒素吸着BET法によるシリカ粒子径が20~200nmの範囲である請求項1記載の研磨剤用コロイダルシリカ。

【請求項3】 単分散コロイダルシリカと活性珪酸を SiO_2 重量比で1:0.03~1:0.3の割合で混合し、pH8~11の条件で水熱処理することを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカの製造方法。

【請求項4】 オートクレープ中で、120~180℃の温度で0.5~3時間の条件で水熱処理することを特徴とする請求項3記載の研磨剤用コロイダルシリカの製造方法。

【請求項5】 単分散コロイダルシリカと活性珪酸を SiO_2 重量比で1:0.03~1:0.3に混合しpH8~11の条件で水熱処理して得られる研磨剤用コロイダルシリカを含有する電子材料用研磨剤組成物。

【請求項6】 電子材料が、シリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、又は水晶基板の何れかである請求項5記載の電子材料用研磨剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、水晶基板等の電子材料の研磨加工時に用いられるコロイダルシリカに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より市販の珪酸アルカリを原料として製造されるコロイダルシリカはシリコンウエハの研磨剤、ブラウン管製造における蛍光体の接着バインダー、電池中の電解液のグリ化剤および軽変や飛散防止剤など様々な用途に用いられてきた。一般に使用されているコロイダルシリカは、100℃以下の常圧下イオン交換法で製造されるもの、高圧下に120℃~180℃の高温の熱水で処理する水熱処理（以下「水熱処理」と記載）の解膠法で製造されるもの、またイオン交換法に水熱処理を組み込んだ方法で製造されるものがあるが、これらはいずれもシリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、水晶基板等の電子材料の研磨加工時に用いられるコロイダルシリカとして、研磨特性や製造コストの点で不十分なものであった。

【0003】シリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、水晶基板等の電子材料の研磨剤として使用されてきたコロイダルシリカは、研磨速度の高速化の要求に対応して、次第にシリ

カの粒径の大きいグレードが好まれるようになってきた。しかし、シリカ粒子径の大きいものを製造するにはビルドアップ工程に長時間を必要とし、製造コストが大きくなる。一方、研磨費用の低減化も時流となっており、粒子径がさほど大きくなくても高速研磨の出来るコロイダルシリカが求められている。一方、100℃以下の常圧下でイオン交換法で製造されるコロイダルシリカの粒径を大きくするためには、粒子の表面に更にシリカを沈着させて粒子を成長させる、いわゆるビルドアップ工程に長い時間が必要となり、製造コストの上昇をまねくという問題がある。特開平6-199515号公報には、ビルドアップ法により所定の粒子径とした後、アルミニウム成分の存在下に水熱処理する方法を記載している。シリカ粒子上にアルミニウム成分によりアルミノシリケートサイトを生成させ、シリカ粒子の負電荷を強めコロイドの安定化を行っているが、コロイド粒子表面にシリカ以外の成分を増やすことは、電子材料の研磨特性上好ましい方法ではない。

【0004】解膠法では、ゲル状のシリカを水熱処理で解膠してコロイド粒子を生成させているが、その製造に起因してこの粒子は粒度分布が広く、粒子の形状も不均一となる。また、原料の水ガラスに起因する不純物の量が多く、研磨に用いた場合に研磨傷の発生や金属汚染があり、粗研磨用以外には使用できない。さらにゲル状粗大粒子の混在が避けられず、これをサブミクロン域で分離除去することは、非常に困難であることから、粗研磨用以外には研磨剤用として使用することはできない。

【0005】また、シリカ粒子を大きくする方法として、イオン交換法に水熱処理を組み込んだ製造法が米国特許第2680721号公報や特公昭49-4636号公報に開示されている。これらの方法では温度が高いほど粒子径が大きくなると述べられているが、実際には250℃（400kPa）でも25nm程度までの大きさしか得られていない。粒子径をより大きくするためさらに高温とすることは装置が高価になり、量産品としてはコストが高くなり不適切になる。他の方法として、種ゾルに活性珪酸を添加するビルドアップ法により粒子を大きくした後、水熱処理する方法が考えられるが、ビルドアップ法により作られた大きい粒子を水熱処理して得られたコロイダルシリカは、上述の従来の方法で得られたもの比べても、その研磨特性において若干の性能向上が認められる程度で、大きな改善効果は見られなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、低コストで製造することができ、かつシリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、水晶基板等の電子材料の研磨剤として優れた研磨性能を有する、コロイダルシリカを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために、本出願に係る発明者らが、鋭意研究した結果、本発明を完成した。即ち、本発明は、単分散コロイダルシリカと活性珪酸とを SiO_2 重量比で 1:0.03~1:0.3 の割合で混合し、 $\text{pH} 8 \sim 11$ の条件で水熱処理して得られる研磨剤用コロイダルシリカである。また、本発明は、単分散コロイダルシリカと活性珪酸とを SiO_2 重量比で 1:0.03~1:0.3 の割合で混合し、 $\text{pH} 8 \sim 11$ の条件で水熱処理することを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカの製造方法である。また、本発明は、単分散コロイダルシリカと活性珪酸とを SiO_2 重量比で 1:0.03~1:0.3 の割合で混合し、 $\text{pH} 8 \sim 11$ の条件で水熱処理して得られる研磨剤用コロイダルシリカを含有する電子材料用研磨剤組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の研磨剤用コロイダルシリカは、単分散コロイダルシリカと活性珪酸とを特定の割合で混合し、これをアルカリ条件下で水熱処理することによって得られるものである。この本発明の研磨剤用コロイダルシリカの粒子径は、窒素吸着 BET 法による測定値で 20~200 nm の範囲であり、さらには 20~50 nm の範囲であることがより望ましい。20 nm 未満であると研磨対象物の研磨速度が小さすぎ、また、200 nm を超えると研磨対象物の表面に研磨痕が発生するおそれが出るため好ましくない。さらに、水熱処理の温度、時間等のコストを考えると 20~50 nm の範囲が最も好適である。このように水熱処理をすることによりコロイダルシリカの研磨特性が向上する理由は明確でないが、コロイダルシリカの表面状態がアルカリでの水熱処理により変化したものと考えられる。

【0009】以下に、本発明の研磨剤用コロイダルシリカの製造方法について詳しく述べる。単分散コロイダルシリカを得るために、一般的にはその原料として珪酸アルカリ水溶液を使用する。用いる珪酸アルカリ水溶液としては、通常水ガラス（水ガラス 1号~4号等）と呼ばれる珪酸ナトリウム水溶液が好適に用いられる。このものは比較的安価であり、容易に手に入れることができる。また、 Na^+ イオンを備う半導体用途の製品を考慮すると珪酸カリウム水溶液が高純度化の対象としてふさわしい。

【0010】本発明に使用する単分散のコロイダルシリカとしては、例えばイオン交換法によるコロイダルシリカを使用することができる。イオン交換法によるコロイダルシリカの製造工程では、まず珪酸アルカリ水溶液をシリカ濃度 3~10 重量%に水で希釈し、次いで H 型強酸性陽イオン交換樹脂に接触させて脱アルカリし、必要に応じて O 型強塩基性陰イオン交換樹脂に接触させて脱アニオンし、活性珪酸を作成する。イオン交換樹脂の種類や諸条件については既に様々な提案があり、それら

公知のいかなる方法も適用できる。次いで、常法に準じて pH が 8 以上となるようアルカリ剤を添加し、60~240℃に加熱して、活性珪酸から種ゾルを作る。加熱温度に応じて 6~25 nm のコロイダルシリカからなる種ゾルが出来る。この種ゾルの代わりに、市販のコロイダルシリカを種ゾルとすることもできる。

【0011】次いで、ビルドアップの方法のよって、常法に準じてコロイダルシリカを成長させる。即ち、アルカリ剤を添加して pH を 8 以上、温度を 60~240℃に維持しながら、上記の種ゾルに活性珪酸を添加してシリカ粒子を成長させる。或いは、希釈した珪酸アルカリ水溶液に活性珪酸を添加してビルドアップの方法でも良い。ここで使用するアルカリ剤としては、 NaOH 、 KOH などのアルカリ金属水酸化物や、アミン、第 4 級アンモニウム水酸化物などの有機塩基を使用することができる。またそれらの珪酸アルカリ水溶液も使用することができる。これらの方法を用いてシリカの粒子径が 10~50 nm となるようにシリカ粒子を成長させる。シリカ粒子の分散状態は単分散であるが、二次凝集が存在しているとしてもよく、用途に応じて使い分けることが出来る。粒子の形状は真球状であっても、非球形状であってもよく、用途に応じて使い分けることが出来る。

【0012】次いで、限外濾過膜によってシリカの濃度が 20~50 重量%となるように濃縮する。ただし、この工程は余分なイオンの洗い出し効果もあるので、必要に応じて、目標濃度に達した後も純水を加えるなどして、更に洗い出し除去を行って、不要成分の除去率を高める作業を行うこともできる。このようにして、本発明の製造方法に原料として使用する単分散コロイダルシリカを得ることができる。ここまでの工程を省略して、単分散コロイダルシリカとして、市販のコロイダルシリカを以後の工程に使用することもできる。この場合、市販品はシリカ濃度 20~50 重量%の高濃度のものを使用するのが経済的である。また、使用前にイオン交換、透析、精密濾過などで成分調節をするのも良い。

【0013】このようにして得られた単分散コロイダルシリカを用いて、活性珪酸とアルカリ剤の存在下で水熱処理することになるが、このときのコロイダルシリカと活性珪酸の混合割合は、それぞれの SiO_2 の重量比で 1:0.03 から 1:0.3 の範囲がよく、1:0.1 から 1:0.2 の範囲が更に好ましい。コロイダルシリカに対して、活性珪酸が 0.03 より少ないと添加効果が明らかにならず、無添加の水熱処理と同等になる。また、コロイダルシリカに対して、活性珪酸が 0.3 より多いと新たな核の発生が起こり、微粒子が発生し、その量に相当するだけ既存粒子へのシリカの沈着量が減少し、水熱処理の効果が薄れることとなる。また、この場合は微粒子が多数発生することにより平均粒子径が小さくなることも好ましくない。さらに、活性珪酸は通常 SiO_2 の濃度が 5 重量%以下であるため、活性珪酸の配

含量が多くなると水熱処理容器に仕込める SiO_2 の量が減少し、経済的にも好ましくない。使用する活性珪酸は、上記の珪酸アルカリ水溶液をイオン交換して得られた活性珪酸と同じものでよい。

【0014】また、使用するアルカリ剤としては、コロイダルシリカのビルドアップに使用したものと同じでもよく、或いは、それとは関係なく NaOH 、 KOH などのアルカリ金属水酸化物や、アミン、第4級アンモニウム水酸化物などの有機塩基を使用することができる。またそれらの珪酸アルカリ水溶液も使用することができ、アルカリ剤の添加量は、水熱処理する混合物全体の pH が 8~11 となるような量で使用する。pH 8 未満であると、得られるコロイダルシリカの表面の変化が認められないためであり、pH 11 を越えることは添加するアルカリ剤の量が多くなり過ぎ経済的でない。

【0015】単分散コロイダルシリカと活性珪酸の混合物の水熱処理は、通常オートクレープ等を使用して攪拌下でおこない、処理温度は 120~180℃、処理時間は 0.5~3 時間が好ましく、処理温度が 130℃~160℃、処理時間が 1.5~2.5 時間が更に好ましい。180℃ では 30 分程度でよく、120℃ では約 3 時間の処理時間が要する。180℃ 以上の温度は処理効果に比べてコストがかかるため経済的ではない。次いで、必要に応じて限外濾過膜によってシリカの濃度を 20~50 重量% となるように濃縮する。ただし、この工程は余分なイオンの洗い出し効果もあるので、必要に応じて、目標濃度に達した後も純水を加えるなどして、更に洗い出し除去を行って、除去率を高める作業を行うこともできる。また、濃縮後にイオン交換、透析、精密濾過などで成分調整をするのも良い。

【0016】限外濾過膜が適用される分離は対象粒子が 1nm から数ミクロンであるが、溶解した高分子物質をも対象とするため、ナノメートル域では濾過精度を分画分子量で表現している。本発明では、分画分子量 15000 以下の限外濾過膜を使用する。この範囲の膜を使用すると 1nm 以上の粒子は分離することが出来る。更に好ましくは分画分子量 3000~15000 の限外濾過膜を使用する。3000 未満の膜では濾過抵抗が大きすぎて処理時間が長くなり不経済であり、15000 以上では、精製度が低くなり目的を達成できない。膜の材質はポリスルホン、ポリアクリルニトリル、焼結金属、セラミック、カーボンなどあり、いずれも使用できるが、耐熱性や濾過速度などからポリスルホン製が使用しやすい。膜の形状はスパイラル型、チューブラー型、中空糸型などあり、どれも使用できるが、中空糸型がコンパクトで使いやすい。

【0017】以上のようにして、真空吸着 BET 法による測定値で 20~200nm の粒子径の本発明の研磨剤用コロイダルシリカが得られる。これは単分散コロイダルシリカ粒子に活性珪酸を高温高压下で沈着させること

によってシリカ粒子の表面の状態を変化させたもので、研磨剤として優れた性質を有する。

【0018】本発明はまた、このコロイダルシリカを含む電子材料用研磨剤組成物である。即ち、本発明の電子材料の研磨用組成物は、この研磨剤用コロイダルシリカを 1~15 重量%、好ましくは 1~10 重量% の割合で含むコロイダルシリカ粒子の水性分散液である。本発明の電子材料用研磨剤組成物には、更に研磨対象の材料の種類や研磨条件等に応じて、その他のコロイド、例えばアルミナゾル、酸化セリウムゾル、酸化ジルコニウムゾルなども加えることもでき、それらの微粒子粉体を加えることもできる。また、研磨面やパッドの濡れ性の改善には、界面活性剤や水溶性高分子を加えることができる。同様に、酸化剤、キレート剤、腐食防止剤、殺菌剤などを必要に応じて添加することができる。本発明の電子材料用研磨剤組成物が使用できる研磨対象材料は種々の電子材料であるが、特にシリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、又は水晶基板の研磨に優れた研磨性能を発揮する。

【0019】

【実施例】以下に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。実施例中「%」は重量基準である。

【0020】実施例 1：脱イオン水 5450g に「JIS 3 号珪酸ソーダ (SiO_2 : 29.0%, Na_2O : 9.7%, H_2O : 61.3%) 1000g を加えて均一に混合し、 SiO_2 を 4.5% 含む希釈珪酸ソーダを作成した。この希釈珪酸ソーダを、予め塩酸によって再生した H 型強酸性陽イオン交換樹脂のカラムに通して脱アルカリし、シリカ濃度 3.8% で pH 2.9 の活性珪酸 7250g を得た。別途、市販のコロイダルシリカ（日本化学工業（株）製「シリカドール 40L」 SiO_2 : 40%、BET 法によるシリカの粒子径は 21nm であり、pH 9.9）120g を脱イオン水 880g で希釈して、攪拌下 95℃ に加熱して 10% NaOH を添加して pH を 10.0 とし、更に 30 分この温度を保った後、前記の活性珪酸 5900g を 8 時間かけて添加した。添加中は温度を 95℃ を保ち、pH を 10 を保つように 10% NaOH を 30 分おきに添加した。活性珪酸の添加終了後 95℃ に 1 時間保った。この時点でのシリカの粒子径は、BET 法による 37nm で、コロイド液は白味を帯びた半透明であった。得られたコロイダルシリカは、冷却後分画分子量 6000 の中空糸型限外濾過膜（旭化成（株）製マイクローザUFモジュール SIP-1013）を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を行い、シリカ濃度 40% の単分散コロイダルシリカ約 680g を得た。次いで、このコロイダルシリカに前記の活性珪酸の残部 1350g を加えて攪拌下 10% NaOH を添加して pH を 10 とし、2 リットルのオートクレープにいれて、130℃ に加熱して 2 時間この温度を保ち水熱処理を行い、放冷した。

【0021】水熱処理したコロイダルシリカは、分画分子量6000の中空糸型限外濾過膜（旭化成（株）製マイクロザUFモジュールS1P-1013）を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を行い、シリカ濃度30%のコロイダルシリカ約1000gを得た。得られたコロイダルシリカは窒素吸着BET法による粒子径は42nmであった。

【0022】比較例1：市販のコロイダルシリカ（日本化学工業（株）製「シリカドール40G」SiO₂；40%、BET法によるシリカの粒子径は46nmであり、pHは9.9）800gに脱イオン水1350gを加えて攪拌下10%NaOHを添加してpHを10とし、これを2リットルのオートクレーブにいて、130℃に加熱して2時間この温度を保ち水熱処理を行い、放冷した。水熱処理したコロイダルシリカは、分画分子量6000の中空糸型限外濾過膜（旭化成（株）製マイクロザUFモジュールS1P-1013）を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を行い、シリカ濃度30%のコロイダルシリカ約1000gを得た。この活性珪酸を加えずに水熱処理して得られたコロイダルシリカは窒素吸着BET法による粒子径46nmであった。

【0023】実施例2：市販のコロイダルシリカ（日本化学工業（株）製「シリカドール40L」SiO₂；40%、BET法によるシリカの粒子径は21nmであり、pHは9.9）5kg（SiO₂として2.0kg）を使用して、これに実施例1と同様にして作成した活性珪酸5kg（SiO₂として190g）を加えて攪拌下10%KOHを滴下してpHを10とし、これを2リットルのオートクレーブに仕込み、攪拌下160℃に加熱してこの温度に1時間保ち水熱処理を行い、放冷した。次いで分画分子量10000の中空糸型限外濾過

表1

NO.	コロイダルシリカ			水 (g)	炭酸カリ (g)	pH
	種類	BET法 (nm)	SiO ₂ 濃度(%)	量 (g)		
1	実施例1	42	30	300	1500	5.9
2	実施例2	24	30	300	1500	5.9
3	比較例1	46	30	300	1500	5.9
4	比較例2	22	30	300	1500	5.9

【0027】これらの研磨剤組成物1~4を用いて、下記の研磨条件で、シリコン単結晶（シリコン矩形ミラーウェハー、方位：〈100±1°〉）の研磨試験を行った。これらの結果を表2に示す。

<研磨条件>

研磨機：片面研磨機

研磨パッド：ロデール（株）製SUBA400

定盤回転数：150rpm

自転数：100rpm

加工圧力：230g/cm²

* 過膜（旭化成（株）製マイクロザUFモジュールS1P-2053）を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を行い、シリカ濃度30%のコロイダルシリカ約7kgを得た。得られたコロイダルシリカは、窒素吸着BET法による粒子径24nmであった。

【0024】比較例2：市販のコロイダルシリカ（日本化学工業（株）製「シリカドール40L」SiO₂；40%、BET法によるシリカの粒子径は21nmであり、pHは9.9）5kg（SiO₂として2.0kg）に、脱イオン水5kgを加えて希釈した後、攪拌下95℃に熱して10%KOHを添加してpHを10.0とし、更に30分この温度を保った後、実施例1と同様にして作成した活性珪酸5kg（SiO₂として190g）を1時間かけて添加した。添加中は95℃を保ち、pHも10を保つように10%KOHを1分おきに添加した。活性珪酸の添加終了後95℃に1時間保った。冷却後分画分子量10000の中空糸型限外濾過膜（旭化成（株）製マイクロザUFモジュールS1P-2053）を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を行い、シリカ濃度30%のコロイダルシリカ約7kgを得た。従って、ここでは市販のコロイダルシリカと活性珪酸の混合物を使用するが、水熱処理は行わず、単にアルカリ条件下で95℃に加熱処理したものである。このような方法によって得られたコロイダルシリカは、窒素吸着BET法による粒子径22nmであった。

【0025】実施例4：実施例1、2で得た本発明のコロイダルシリカ及び及び比較例1、2の市販のコロイダルシリカを処理したのを用いて、表1に示す組成の研磨剤組成物を調製した。

【0026】

【表1】

研磨時間：10分

研磨液供給量：20ml/分

<研磨性能>

研磨速度：加工完了後のシリコンを洗浄・乾燥し、加工前後の重量減から研磨速度を求めた。

研磨痕：暗室で目視により研磨痕の有無を判定した。

【0028】

【表2】

表 2

組成物 No.	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)	研磨痕
1	0.475	無し
2	0.447	無し
3	0.420	無し
4	0.379	無し

【0029】表2に示すように、本発明の方法によって得られたコロイダルシリカを使用した研磨剤組成物（No. 1及び2）は、対応する同一粒径の比較例のもの（No. 3及び4）に比較して、それぞれほぼ同じ粒子径であるにもかかわらず10%以上の研磨速度の向上がみられた。